

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302015

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C01G 9/02

A61K 7/42

C01B 33/12

(21)Application number : 10-336316

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.1998

(72)Inventor : ISHIDA KUNITERU
TAKAHASHI MAMORU
OHIRA HIROYA

(30)Priority

Priority number : 10 80154 Priority date : 20.02.1998 Priority country : JP

(54) ZINC OXIDE PARTICLE COMPOSITION HAVING CONTROLLED SURFACE ACTIVITY, ITS PRODUCTION AND COSMETIC CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a zinc oxide particle compsn., preferably a superfine zinc oxide particle compsn. with a high density coating comprising oxide of silicon on the surface of each particle and to obtain cosmetics contg. the compsn.

SOLUTION: An aq. suspension of zinc oxide particles, preferably superfine zinc oxide particles having $\leq 0.15 \mu\text{m}$ average particle diameter is prep'd., a water-soluble silicate is added to the suspension by 1-50 wt.% (expressed in terms of SiO_2) based on the weight of zinc oxide and the suspension is neutralized to pH 6.0-8.0 by adding an acid over ≥ 40 min while keeping the temp. at a temp. of $\geq 60^\circ\text{C}$. high density coatings comprising oxide of silicon are formed on the surfaces of the zinc oxide particles by 1-50 wt.% based on the weight of zinc oxide and the objective compsn. having ≤ 2 ppm (expressed in terms of Zn) solubility to pure water and ≤ 20 ppm (expressed in terms of Zn) solubility to 0.0005 wt.% aq. sulfuric acid soln. is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-17078

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.09.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開平11-

(43) 公開日 平成11年

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号	P I	
C 0 1 G	9/02		C 0 1 G	9/02 A
A 6 1 K	7/42		A 6 1 K	7/42
C 0 1 B	33/12		C 0 1 B	33/12 C

		審査請求	未請求	請求項の数10	OL
(21) 出願番号	特願平10-336316	(71) 出願人	000174541		
(22) 出願日	平成10年(1998)11月26日		堺化学工業株式会社		
(31) 優先権主張番号	特願平10-80154	(72) 発明者	石田 邦輝		
(32) 優先日	平10(1998)2月20日		福島県いわき市泉町下川字田		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	高橋 護		
			福島県いわき市泉町下川字田		
		(72) 発明者	大平 泰也		
			福島県いわき市泉町下川字田		
		(74) 代理人	弁理士 牧野 逸郎		

(54) 【発明の名称】 表面活性を抑制した酸化亜鉛粒子組成物、その製造方法及びその組成物を含有する化

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有した、酸化亜鉛粒子組成物、好ましくは、酸化亜鉛超微粒子組成物とその製造方法とその組成物を含有する化粧料を提供する。

【解決手段】 酸化亜鉛粒子、好ましくは、平均粒子径0.15 μ m以下の超微粒子酸化亜鉛の表面に、酸化亜鉛に対して1～50重量%の範囲でケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、純水への溶解度が2ppm以下であると共に、0.0005重量%硫酸水溶液へ

(2)

特開平11-302015

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化亜鉛粒子の表面に酸化亜鉛に対して1～50重量%の範囲でケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、純水への溶解度が2nとして2ppm以下であると共に、0.0005重量%硫酸水溶液への溶解度が2nとして20ppm以下であることを特徴とする表面活性を抑制した酸化亜鉛粒子組成物。

【請求項2】酸化亜鉛粒子が0.15μm以下の平均粒子径を有する請求項1記載の酸化亜鉛粒子組成物。

【請求項3】表面を酸化亜鉛に対して1～20重量%の範囲のオルガノポリシロキサンで更に処理してなる請求項1又は2に記載の酸化亜鉛粒子組成物。

【請求項4】ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層の上に酸化亜鉛に対して0.5～30重量%の範囲のAl、Ti、Zr、Sn、Sb及び希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物からなる第2の被覆層を有する請求項1に記載の酸化亜鉛粒子組成物。

【請求項5】表面を酸化亜鉛に対して1～20重量%の範囲のオルガノポリシロキサンで更に処理してなる請求項4に記載の酸化亜鉛粒子組成物。

【請求項6】酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に酸化亜鉛の重量に対してSiO₂として1～50重量%の水溶性ケイ酸塩を加え、温度を60℃以上に保持しつつ、40分以上の時間をかけて酸を加えて、pHが6.0～8.0の範囲となるまで、懸濁液を中和して、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成することを特徴とする表面活性を抑制した酸化亜鉛粒子組成物の製造方法。

【請求項7】酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に、温度を60℃以上に保持すると共に、pHを9～10.5の範囲に保持しつつ、酸化亜鉛の重量に対してSiO₂として1～50重量%の水溶性ケイ酸塩と酸とを40分以上の時間をかけて同時に加えた後、更に、酸を加えて、pHが6.0～8.0の範囲となるまで、懸濁液を中和して、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成することを特徴とする表面活性を抑制した酸化亜鉛粒子組成物の製造方法。

【請求項8】酸化亜鉛粒子が0.15μm以下の平均粒子径を有する請求項6又は7に記載の酸化亜鉛粒子組成物の製造方法。

【請求項9】請求項1から5のいずれかに記載の酸化亜鉛粒子組成物を1～80重量%の範囲で含有することを特徴とする化粧料。

【請求項10】請求項1から5のいずれかに記載の酸化亜鉛粒子組成物を1～80重量%の範囲で含有することを特徴とする日焼け止め化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、すぐれた紫外線遮蔽性と透明性を有するうえに、ケイ素酸化物からなる高

密度の被覆層を表面に設けることによって、表面活性を大幅に抑制した酸化亜鉛粒子組成物、その製造方法及び上記組成物を含有する化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、オゾン層が一部、破壊されていることによって、地表に到達する紫外線量の増加が問題にされており、従来に増して、効果の高い日焼け止め化粧料が要望されている。従来、このような日焼け止め化粧料における紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、安息香酸系、メトキシケイ皮酸系等の有機化合物が用いられているが、これら有機化合物では、広い範囲の波長域の紫外線を吸収することができないことや、皮膚への刺激性の問題等から、より安全な紫外線遮蔽剤が求められている。

【0003】地表に到達する紫外線には、水疱、紅斑等の炎症（所謂日焼け）を起こす短波長（B領域）の紫外線（280～320nm）に加え、より長波長（A領域）の紫外線（320～400nm）が相乗して、皮膚の老化や発癌性を引き起こすことが明らかにされており、近年、特に、A領域の紫外線の遮蔽に大きな関心もたれている。

【0004】ところで、酸化亜鉛は、本来、380nm付近に鋭い吸収端を有するので、A領域の紫外線に対する遮蔽効果が高いが、更に、その後になって、超微粒子酸化亜鉛が開発され、この超微粒子酸化亜鉛は、B領域からA領域の広い波長域にわたる紫外線を遮蔽するのみならず、超微粒子ルチル型酸化チタンが屈折率2.7を有するところ、超微粒子酸化亜鉛は屈折率が2.0と小さく、透明性にすぐれているので、紫外線遮蔽剤として注目されている。

【0005】他方、酸化亜鉛は、元来、水に微量溶解する性質があり、その溶出亜鉛イオンによる生理作用が化粧品分野では古くより収斂剤として利用されている。更に、脂肪酸と反応して金属石ケンを生ずる化学反応性は、皮膚から分泌される皮脂を吸収して、化粧持ちをよくしたり、また、体臭成分を吸収するデオドラント効果として利用されることもある。

【0006】しかし、これらの生理活性と化学反応性は、酸化亜鉛を超微粒子化することによって一層強くなる傾向にあり、今後、皮膚組織に対する安全性がより求められた場合、粒子表面の活性を抑制することが望ましい。

【0007】更に、安全性に関連して、超微粒子酸化亜鉛の光触媒能による活性酸素の生成を危惧する見方がある。元来、酸化亜鉛は、その結合エネルギーに相当する紫外線を吸収することによって励起され、酸化チタンよりは非常に弱い光で、粒子表面に接触している物質を酸化する能力を有する。従って、化粧料に使用されたときに、活性酸素を生成するかもしれないとの疑いをもたれていることから、超微粒子酸化亜鉛の光触媒活性を抑制

50

(3)

特開平11-302015

3

することが望ましい。

【0008】また、上述した酸化亜鉛の水への溶解性と化学反応性は、化粧料の配合設計上、種々の不都合を来している。即ち、化粧料の最も重要な原料成分は、人体の主要な構成成分でもある水であるが、超微粒子酸化亜鉛を含む化粧料の場合、溶出亜鉛イオンが他成分と反応するために、水の比率を高めることができず、処方自由度が狭められている。例えば、従来の超微粒子酸化亜鉛を含む日焼け止め化粧料の場合、水の比率を50%以上にすることは困難であり、乳化製品の殆どは、油中水型(W/O)に限定されている。

【0009】更に、超微粒子酸化亜鉛の化粧料への使用は、超微粒子酸化亜鉛が化粧品他の配合成分である種々の油剤、香料、色料、有機紫外線吸収剤、水溶性高分子等と反応して、化粧料の粘度の増加や低減、異臭の発生、変色等を起こす問題からも、処方自由度を狭めている。

【0010】そこで、特開平3-183620号公報には、微粒子酸化亜鉛の表面にアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム又はスズの酸化物若しくは水酸化物を被覆し、酸化亜鉛の触媒活性を低下させて、化粧料中の有機系ベヒクルの変質を抑制し、また、微粒子酸化亜鉛の動摩擦係数を低減させて、滑りや感度の悪化を防止することができることが記載されている。しかし、従来より知られているこのような被覆層を表面に設けた微粒子酸化亜鉛では、光触媒活性の抑制は、尚、非常に不十分であり、特に、酸化亜鉛が本来、有する水への溶解性と化学反応性は、殆ど抑制することができない。

【0011】以上のほか、超微粒子酸化チタンや超微粒子酸化亜鉛をオルガノポリシリロキサンで表面処理することによって、アセトアルデヒドの光化学的酸化反応に対する光触媒作用を小さくすることができることが報告されている(Cosmetics & Toiletries magazine, Vol. 11, 2, June 1997, pp. 83-86)。

【0012】しかし、化粧料分野においては、超微粒子酸化亜鉛は、既に、実際に、オルガノポリシリロキサン処理したうえで配合されることが多く、それにもかかわらず、上述した溶出亜鉛イオンによる不具合や、他成分との反応性等の問題がみられることから、超微粒子酸化亜鉛は、単純に、オルガノポリシリロキサンで表面処理しても、酸化亜鉛本来の表面活性を實質的に抑制することができないのみならず、光触媒活性についても、無害なまでに制御することはできない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸化亜鉛、特に、超微粒子酸化亜鉛における上述した種々の問題、なかでも、日焼け止め化粧料に用いるための超微粒子酸化亜鉛における上述した種々の問題を解決するためになされたものであって、表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、純水や硫酸水溶液への溶解度が著し

4

く小さく、また、光触媒機能も、殆ど無害なまでに抑制された酸化亜鉛粒子組成物、好ましくは、酸化亜鉛超微粒子組成物とその製造方法と、更に、そのような酸化亜鉛超微粒子組成物を配合した日焼け止め化粧料を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明による表面活性を抑制した酸化亜鉛粒子組成物は、酸化亜鉛粒子の表面に酸化亜鉛に対して1~50重量%の範囲でケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、純水への溶解度が2nとして2ppm以下であると共に、0.0005重量%硫酸水溶液への溶解度が2nとして20ppm以下であることを特徴とする。

【0015】このような表面活性を抑制した酸化亜鉛粒子組成物は、本発明に従って、酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に酸化亜鉛の重量に対してSiO₂として1~50重量%の水溶性ケイ酸塩を加え、温度を60℃以上に保持しつつ、40分以上の時間をかけて酸を加えて、pHが6.0~8.0の範囲となるまで、懸濁液を中和して、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成することによって得ることができる。

【0016】また、別の方法として、本発明に従って、酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に、温度を60℃以上に保持すると共に、pHを9~10.5の範囲に保持しつつ、酸化亜鉛の重量に対してSiO₂として1~50重量%の水溶性ケイ酸塩と酸とを40分以上の時間をかけて同時に加えた後、更に、酸を加えて、pHが6.0~8.0の範囲となるまで、懸濁液を中和して、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成することによって得ることができる。

【0017】更に、本発明による化粧料は、上記酸化亜鉛粒子組成物を含むことを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明において用いる酸化亜鉛粒子は、電気亜鉛地金を蒸発酸化して得られるものや、硫酸亜鉛、塩化亜鉛のような水溶性塩の水溶液を中和して得られる水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫化亜鉛、シュウ酸亜鉛等を焼成して得られるもの等、特に、限定されるものではなく、いずれでもよい。しかし、本発明において、酸化亜鉛粒子は、高い透明性を有するように、平均一次粒子径が0.15μm以下であることが好ましい。酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径が0.15μmより大きいときは、隠蔽力が大きく、白くなり、透明性が低い。しかし、必要に応じて、平均一次粒子径が0.15μmを超えるものを用いてもよい。酸化亜鉛粒子の平均一次粒子径の下限は、特に、限定されるものではないが、通常、0.01μmである。ここに、平均一次粒子径とは、透過型電子顕微鏡写真の10万倍の視野で一定方向径(所謂 F-ERET 径)で定義されるものである。

【0019】本発明による酸化亜鉛粒子組成物は、酸化

(4)

特開平11-302015

5

亜鉛粒の表面に酸化亜鉛に対して1~50重量%、好ましくは、5~20重量%の範囲でケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有する。ケイ素酸化物は、限定されるものではないが、好ましくは、含水ケイ素酸化物である。酸化亜鉛粒子組成物におけるケイ素酸化物の割合が1重量%よりも少ないときは、酸化亜鉛の表面活性を抑えることができず、他方、50重量%を越えるときは、得られる酸化亜鉛粒子組成物が分散性において著しく低下する。

【0020】本発明によれば、酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に、酸化亜鉛に対してSiO₂として1~50重量%の水溶性ケイ酸塩を加え、温度を60℃以上に保持しつつ、40分以上の時間をかけて酸を中和剤として加えて、pHが6.0~8.0の範囲となるまで、懸濁液を中和することによって、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成して、本発明による酸化亜鉛粒子組成物を得ることができる。水性懸濁液における酸化亜鉛粒子の濃度は、50~250g/Lの範囲が好ましく、また、酸化亜鉛粒子は、サンドミル等の粉砕機によって、酸化亜鉛原体を十分に粉碎しておくことが望ましい。上記水溶性ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム又はケイ酸カリウムが好ましく用いられるが、しかし、これらに限定されるものではない。上記中和剤としては、限定されるものではないが、硫酸等の無機酸や、酢酸、シュウ酸等の有機酸が好ましく用いられる。

【0021】本発明によれば、酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に水溶性ケイ酸塩を加えた後、これに中和剤として酸を加えて、水溶性ケイ酸塩を中和する際の温度条件と中和剤を加える時間条件（時間幅）が重要である。即ち、本発明によれば、酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に水溶性ケイ酸塩を加え、この懸濁液の温度を60℃以上、好ましくは、80℃以上に保持しながら、40分以上、好ましくは、60分以上の時間をかけて、中和剤を加え、pHが6.0~8.0の範囲まで、懸濁液を中和することによって、含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を酸化亜鉛の表面に形成することができる。

【0022】別の方法として、酸化亜鉛粒子の水性懸濁液に、その温度を60℃以上、好ましくは、80℃以上に保持しながら、水溶性ケイ酸塩と中和剤とを、40分以上、好ましくは、60分以上の時間をかけて、同時に加えた後、更に、中和剤を加えて、pHが6.0~8.0の範囲まで、懸濁液を中和することによっても、含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を酸化亜鉛の表面に形成することができる。

【0023】このような本発明の方法によって、酸化亜鉛の表面に含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成することができる。そして、本発明によれば、このような含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層が酸化亜鉛粒子を媒体から隔絶するので、酸化亜鉛本来の性質である水への溶解性と化学反応性を著しく抑制すること

6

ができ、更に、光触媒能をもほぼ完全に抑制することができ、かくして、本発明によれば、特に、超微粒子酸化亜鉛の表面活性を實質的に抑制することができる。更に、本発明による酸化亜鉛粒子組成物は、水への分散性や水中における分散安定性が向上するという利点も有する。

【0024】本発明によれば、酸化亜鉛にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成する前に、酸化亜鉛に、上記被覆層の形成を妨げない範囲で、Ti、Zr、Snや、その他の含水酸化物又は酸化物を少量、含有させてもよい。

【0025】更に、本発明によれば、上述したようにして、酸化亜鉛の表面に含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を形成した後、その上に酸化亜鉛に対して0.5~30重量%、好ましくは、2~15重量%の範囲のAl、Ti、Zr、Sn、Sb及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物からなる第2の被覆層を形成してもよい。ここに、希土類元素としては、例えば、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム等を挙げることができる。

【0026】このような第2の被覆層を有する酸化亜鉛粒子組成物は、含水酸化ケイ素からなる第1の被覆層を有する酸化亜鉛粒子組成物の水性懸濁液を調製し、これに上記元素の水溶性化合物の水溶液を加え、酸又はアルカリを中和剤として加えて、上記元素の化合物を中和して、上記酸化亜鉛粒子組成物の表面に上記元素の酸化物からなる被覆層を形成することによって得ることができる。

【0027】Alの水溶性化合物としては、例えば、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等を、Tiの水溶性化合物としては、例えば、チタンル酸等を、Zrの水溶性化合物としては、例えば、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等を、Snの水溶性化合物としては、例えば、塩化スズを、Sbの水溶性化合物としては、例えば、塩化アンチモン等を、また、希土類元素の水溶性化合物としては、例えば、硝酸セリウム等を挙げることができる。

【0028】上記中和剤である酸としては、前述したものと同じく、硫酸等の無機酸や、酢酸、シュウ酸等の有機酸が好ましく用いられる。他方、上記中和剤であるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等が好ましく用いられる。

【0029】含水ケイ素酸化物からなる第1の被覆層を有する酸化亜鉛粒子組成物に上記元素の酸化物からなる第2の被覆層を形成するに際して、2種以上の元素の酸化物からなる被覆層を形成する場合、複数の元素の水溶性化合物の水溶液を用いて、一度に複数の元素の酸化物の混合物からなる被覆層を形成してもよいが、しかし、個々の元素の水溶性化合物の水溶液を用いて、一層ずつ、酸化物からなる被覆層を形成して、第2の被覆層を

7

多層とするのが好ましい。アルミニウム酸化物を含む複数の元素の酸化物からなる被覆層を形成する場合には、アルミニウム酸化物からなる被覆層を最後に形成することが好ましい。

【0030】また、本発明によれば、例えば、化粧料中の油剤への分散性を高め、また、撥水性を高めるために、酸化亜鉛粒子の表面に含水ケイ素酸化物からなる第1の被覆層を形成した後、又は上記第2の被覆層を形成した後、そのような酸化亜鉛粒子組成物をオルガノポリシロキサンで表面処理してもよい。このような表面処理に用いるオルガノポリシロキサンは、酸化亜鉛に対して、通常、1～20重量%の範囲であり、好ましくは、3～10重量%の範囲である。オルガノポリシロキサンとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンやメチルハイドロジェンポリシロキサン等が好ましく用いられる。このようなオルガノポリシロキサンが酸化亜鉛に対して1重量%よりも少ないときは、化粧料中の油剤への分散性の改善効果に乏しく、他方、20重量%を越えても、化粧料中の油剤への分散性や撥水性が飽和するので、経済的にも不利である。

【0031】このように、オルガノポリシロキサンによる表面処理のほか、例えば、ステアリン酸等の高級脂肪酸、パルミチン酸オクチル等の高級脂肪酸エステル、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物で表面処理することもできる。

【0032】本発明による酸化亜鉛粒子組成物は、その表面にケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、純水及び硫酸水溶液への溶解度が著しく小さく、また、光触媒機能が抑制されている一方、A領域紫外線の遮蔽能と透明性においてすぐれているので、人体への安全性を危惧することなく、紫外線遮蔽用化粧料に好適に用いることができる。本発明において、ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層とは、酸化亜鉛の溶解性、特に、酸化亜鉛の純水及び硫酸水溶液への溶解度をこのように低くすることができる緻密さを有するという意味である。

【0033】本発明による酸化亜鉛粒子組成物は、これを配合する化粧料の剤形を大幅に拡大することができる。本発明による酸化亜鉛粒子組成物は、粘性タイプは勿論、水への溶解性が殆どないことから、水の比率が50%を越える乳化製品や化粧水にも安定的に用いることができる。更に、化粧料における他の配合成分である種々の油剤、香料、色料、有機紫外線吸収剤、水溶性高分子等との反応性を殆どもたないから、本発明による酸化亜鉛粒子は、任意の剤形、例えば、パウダー、ブレスドパウダー、ケーキ状、乳液状、溶液状、ゲル状等のいずれの剤形の日焼け止め化粧料にも用いることができる。

【0034】

【実施例】以下に比較例と共に実施例を挙げて本発明を

(5)

特開平11-302015

8

説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例及び比較例においては、特に、記載がない限りは、酸化亜鉛原体として、電気亜鉛地金を蒸発酸化して得られた平均一次粒子径0.06 μ mの超微粒子酸化亜鉛（堺化学工業（株）製FINEX-25）を用いた。

【0035】実施例1

超微粒子酸化亜鉛の水懸濁液（ZnO濃度50g/L）を80℃に昇温し、攪拌下、酸化亜鉛に対して、SiO₂として10重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を加えた。10分間、熟成した後、60分かけて攪拌下に硫酸を加え、pH6.5に中和した。30分間、熟成した後、得られた懸濁液を濾過、水洗した後、130℃で5時間、加熱乾燥した。このようにして得られた乾燥品をジェットミル粉碎して、含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を表面に有する酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0036】実施例2

超微粒子酸化亜鉛の水懸濁液（ZnO濃度50g/L）を80℃に昇温し、攪拌下、酸化亜鉛に対して、SiO₂として10重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を加えた。10分間、熟成した後、60分かけて攪拌下に硫酸を加え、pH6.5に中和した。30分間、熟成した後、攪拌下に、酸化亜鉛に対して、Al₂O₃として5重量%のアルミン酸ナトリウムの水溶液を加え、10分間、熟成した後、10分かけて硫酸を加えて、pH7.0に中和した。30分間、熟成した後、得られた懸濁液を濾過、水洗し、130℃で5時間加熱乾燥した。このようにして得られた乾燥品をジェットミル粉碎して、内側に含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、外側に含水アルミニウム酸化物からなる被覆層を有する酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0037】実施例3

実施例2で調製した酸化亜鉛超微粒子組成物粉末をスーパーミキサー中で攪拌しながら、酸化亜鉛に対して10重量%のジメチルポリシロキサン（信越化学（株）製シリコンオイルKF-96）を噴霧して、ジメチルポリシロキサン処理した酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0038】比較例1

実施例1と同様にして、超微粒子酸化亜鉛の水懸濁液を調製し、25～35℃の範囲の温度で、酸化亜鉛に対して、SiO₂として10重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を加えた。10分間、熟成した後、10分かけて硫酸を加えて、pH6.5に中和した。次に、この懸濁液に攪拌下、酸化亜鉛に対して、Al₂O₃として5重量%のアルミン酸ナトリウムの水溶液を加えた後、10分かけて硫酸を加えて、pH7.0に中和した。この後、実施例1と同様に処理して、内側に含水ケイ素酸化物からなる被覆層を有すると共に、外側に含水アルミニウム酸

9

化物からなる被覆層を有する酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0039】比較例2

実施例1と同様にして、超微粒子酸化亜鉛の水性懸濁液を調製し、80℃に昇温し、攪拌下、酸化亜鉛に対して、Al、O、として5重量%のアルミン酸ナトリウムの水溶液を加えた後、10分かけて硫酸を加えて、pH 7.0に中和した。その後、実施例1と同様に処理して、表面が含水アルミニウム酸化物で被覆された酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0040】比較例3

超微粒子酸化亜鉛原体の粉末をスーパーミキサー中で攪拌しながら、粉体に対して10重量%のジメチルポリシロキサン（信越化学（株）製シリコンオイルKF-9＊

(6)

特開平11-302015

10

＊6）を噴霧して、ジメチルポリシロキサン処理した酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0041】比較例4

超微粒子酸化亜鉛原体そのもの（朝化学工業（株）製FINEX-25）を比較例としての酸化亜鉛粒子組成物とした。

【0042】試験1

上記実施例1～3及び比較例1～4において得た酸化亜鉛超微粒子組成物粉末について、25℃における純水及びpH4の硫酸酸性水溶液（0.0005重量%硫酸水溶液）への酸化亜鉛の溶解度を原子吸光分析にて測定した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	酸化亜鉛の溶解度（25℃）	
	純水への溶解度	硫酸水溶液への溶解度
実施例1	1ppm以下	10ppm以下
2	1ppm以下	10ppm以下
3	1ppm以下	10ppm以下
比較例1	3.1ppm	73ppm
2	6.7ppm	115ppm
3	4.9ppm	105ppm
4	4.2ppm	108ppm

【0044】表1から明らかなように、本発明による酸化亜鉛超微粒子組成物粉末は、水及び硫酸水溶液への溶解性が著しく小さい。

【0045】試験2

本発明による酸化亜鉛超微粒子組成物粉末のサンスクリーニングルへの使用適性を調べるために、カルボキシビニルポリマー（アクリル酸-アルキルアクリレート共重合体）0.2%水溶液に超微粒子酸化亜鉛を12%濃度で仕込み、得られたスラリーの粘度（25℃、B型粘度計）を測定した。即ち、カルボキシビニルポリマーとして、※

※グッドリッチ社製カーボボール934を水に溶解させ、これに水酸化カリウムを加えて、pH6.5に調整し、これに酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を12%濃度で仕込み、ホモミキサー5000rpmで攪拌して分散させた。但し、実施例3と比較例3による酸化亜鉛超微粒子組成物粉末は、撥水性であるので、試験に供しなかった。結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

	スラリーの粘度（cps）（25℃）	
	初期粘度	7日後（室温）
実施例1	29400	24900
2	32600	26500
比較例1	17600	3500
2	8600	2800
4	9200	2700

【0047】表2から明らかなように、本発明による酸化亜鉛超微粒子組成物は、カルボキシビニルポリマーとの反応性を殆どもたないために、ポリマー水溶液のゲル構造が保持される結果、ポリマー水溶液は時間の経過後

も高粘度が維持されている。これに対して、比較例による従来法による酸化亜鉛超微粒子組成物と被覆層をもたない超微粒子酸化亜鉛は、いずれも、カルボキシビニルポリマーのカルボキシル基と反応して、ポリマーの水和

11

度を小さくするためであるとみられるが、ポリマー水溶液のゲル構造が変質し、時間の経過と共に粘度が著しく低下する。

【0048】試験3

酸化亜鉛粒子組成物の耐光性、A領域紫外線の遮蔽能及び透明性を調べた。

(耐光性の試験) 酸化亜鉛超微粒子組成物粉末0.7gと白色ワセリン(日本薬局方)6.3gとをフーバー式マラーで混練した後、内径30mm、深さ10mmのポリエチレン製容器に入れて、試験片とし、ハンディ型紫外線ランプ(ウルトラバイオレットプロダクツ社製UVGL-25型)を用いて、紫外線(365nm)を10時間照射して、照射前後の色差 ΔE を求めた。

【0049】色差は、色差計(スガ試験機(株)製SM-5型)を用いて、ハンター系のL、a及びb値を測定し、これに基づいて、照射前後の間の色差 ΔE を計算に*

(7)

特開平11-302015

12

*で求めた。この値が小さいほど、耐光性がよいことを示す。

【0050】(A領域紫外線の遮蔽能及び透明性の評価) 酸化亜鉛超微粒子組成物粉末1.5gをスクワラン(日光ケミカルズ(株)製)7.9gと界面活性剤(花王(株)製スパン80)0.6gに加え、ペイントシェーカー(レッドデビル社製5410型)で分散させ、塗料化した後、これをポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーター#3にて塗布して、試験片とした。分光光度計(日本分光(株)製V-550型)を用いて、波長350nm及び550nmにおけるこの試験片の透過率を測定して、A領域紫外線の遮蔽能と透明性を評価した。結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

	色差(ΔE)	透過率(%)	
		350nm	550nm
実施例1	2.5	14	64
2	2.3	14	85
3	2.1	10	88
比較例1	8.2	15	84
2	9.2	15	84
3	8.5	10	88
4	10.4	12	85

【0052】表3から明らかなように、本発明による酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を配合したワセリンは、光安定度が小さく、従って、本発明による酸化亜鉛超微粒子組成物は、光触媒能が著しく抑制されている。更に、本発明による酸化亜鉛超微粒子組成物は、A領域紫外線の遮蔽能と透明性においても高いレベルにあるが、オルガノポリシロキサン処理した実施例3による組成物は、ワセリンへの分散性が改善された結果、A領域紫外線の遮蔽能と透明性が一層すぐれている。

【0053】実施例4

酸化亜鉛原体として、電気亜鉛地金を蒸気酸化して得られた平均一次粒子径0.04 μ mの超微粒子酸化亜鉛を用いて、水性懸濁液(ZnO濃度200g/L)を調製し、これを70℃に加熱し、酸化亜鉛に対して、SiO₂として3重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を30分かけて加えた後、60分かけて攪拌下に硫酸を加え、pH7.0に中和した。30分間、熟成した後、攪拌下に、酸化亜鉛に対して、Al₂O₃として3重量%のアルミナ酸ナトリウムの水溶液を30分かけて加え、10分間、熟成した後、10分かけて硫酸を加えて、pH7.0

に中和した。30分間、熟成した後、得られた懸濁液を濾過、水洗し、130℃で5時間加熱乾燥した。このようにして得られた乾燥品をハンマーミル粉砕して、内側に含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、外側に含水アルミニウム酸化物からなる被覆層を有する酸化亜鉛超微粒子組成物粉末を得た。

【0054】このようにして得られた酸化亜鉛粒子組成物の耐光性は、前述したと同じ歩にて測定した色差 ΔE 値で2.3であった。また、酸化亜鉛粒子組成物のA領域紫外線の遮蔽能と透明性を前述したと同じ方法で評価したところ、350nm及び550nmにおける透過率はそれぞれ13%及び84%であった。

【0055】

【発明の効果】以上のように、本発明による酸化亜鉛粒子組成物は、その表面に含水ケイ素酸化物からなる高密度の被覆層を有し、純水及び硫酸水溶液への溶解度が著しく小さく、また、光触媒能が抑制されている一方、A領域紫外線の遮蔽能と透明性においてすぐれている。紫外線遮蔽用化粧料に好適に用いることができる。